

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-091920

(43)Date of publication of application : 25.03.2004

(51)Int.Cl.

C23C 14/08
C23C 14/34
// B23B 27/14

(21)Application number : 2003-287101

(71)Applicant :

KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 05.08.2003

(72)Inventor :

OBARA TOSHIMITSU

TAMAGAKI HIROSHI

IKARI YOSHIMITSU

(30)Priority

Priority number : 2002233847 Priority date : 09.08.2002 Priority country : JP

(54) PROCESS FOR FORMING ALUMINA COATING MAINLY COMPRISING a CRYSTAL STRUCTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for efficiently forming an alumina coating mainly comprising an a crystal structure on a substrate by sputtering an aluminum metal target in an oxidized gas-containing atmosphere.

SOLUTION: The process includes a step wherein film formation is performed under a condition suitable for forming a crystal structure alumina as an initial stage of film formation. For example, only at the initial stage of film formation, a discharge condition in a poisoning mode or a substrate temperature equal to or above 800° C is employed to form the a crystal structure alumina.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-91920

(P2004-91920A)

(43) 公開日 平成16年3月25日 (2004.3.25)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C 14/08	C 2 3 C 14/08	A 3 C 0 4 6
C 2 3 C 14/34	C 2 3 C 14/34	N 4 K 0 2 9
// B 2 3 B 27/14	B 2 3 B 27/14	A

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2003-287101 (P2003-287101)	(71) 出願人	000001199
(22) 出願日	平成15年8月5日 (2003.8.5)		株式会社神戸製鋼所
(31) 優先権主張番号	特願2002-233847 (P2002-233847)		兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番2号
(32) 優先日	平成14年8月9日 (2002.8.9)		6号
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100067828
			弁理士 小谷 悦司
		(74) 代理人	100075409
			弁理士 榎木 久一
		(72) 発明者	小原 利光
			兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目3番1号
			株式会社神戸製鋼所高砂製作所内
		(72) 発明者	玉垣 浩
			兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目3番1号
			株式会社神戸製鋼所高砂製作所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 酸化性ガス含有雰囲気下でアルミニウム金属ターゲットをスパッタリングして基板上にアルミナ皮膜を形成するに当たり、 α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜を効率よく形成することのできる方法を提供する。

【解決手段】 例えば成膜初期のみ、放電状態をポイズニングモードにしたり、または 800℃を下回らない基板温度にして、 α 型結晶構造のアルミナを形成するなど、成膜初期段階として α 型結晶構造のアルミナ形成に適した条件で成膜する工程を含むようにする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸化性ガス含有雰囲気下でアルミニウム金属ターゲットをスパッタリングして基板上にアルミナ皮膜を形成するに当たり、成膜初期段階として α 型結晶構造のアルミナ形成に適した条件で成膜する工程を含むことを特徴とする α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜の製造方法。

【請求項 2】

前記 α 型結晶構造のアルミナ形成に適した条件で成膜した後、高速成膜条件に切り替えて成膜を行う請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

前記 α 型結晶構造のアルミナ形成に適した条件で成膜した後、低温条件に切り替えて成膜を行う請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 4】

成膜初期に、放電状態をポイズニングモードにして成膜した後、放電状態を遷移モードまたはメタルモードに切り替えて成膜する請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 5】

成膜初期に、 1 nm/min 以下の成膜速度で成膜した後、 3 nm/min 以上の成膜速度で成膜する請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 6】

成膜初期に、基板温度を 800°C を下回らない温度にして成膜した後、該基材温度を $650\sim 750^\circ\text{C}$ に下げて成膜する請求項 3 に記載の製造方法。

【請求項 7】

前記 α 型結晶構造のアルミナ形成に適した条件で成膜した後、高硬度皮膜の形成可能な条件に切り替えて成膜を行う請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 8】

前記 α 型結晶構造のアルミナ形成に適した条件で成膜した後、絶対値のより大きな負のバイアス電圧を印加して成膜を行う請求項 7 に記載の製造方法。

【請求項 9】

成膜初期に、絶対値 100 V 以下の負のバイアス電圧を基板に印加して成膜した後、負のバイアス電圧を絶対値 200 V 以上にして成膜する請求項 8 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、 α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜の製造方法に関し、詳細には、切削工具、摺動部材、金型等の如き耐摩耗部材に被覆される α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜を効率よく形成することのできる有用な方法に関するものである。尚、本発明によって得られるアルミナ皮膜は、上記した様々な用途に適用できるが、以下では代表例として切削工具に適用する場合を中心に説明を進める。

【背景技術】

【0002】

一般に、優れた耐摩耗性や摺動特性が求められる切削工具や摺動部材として、高速度鋼製や超硬合金製の基材表面に、チタン窒化物やチタンアルミニウム窒化物等の硬質皮膜を、物理蒸着法（以下、PVD法という）や化学蒸着法（以下、CVD法という）等の方法で形成したものが用いられている。特に切削工具として使用する場合、前記硬質皮膜には耐摩耗性と耐熱性（高温での耐酸化性）が要求され、例えば前記チタンアルミニウム窒化物（TiAlN）などは、 800°C 程度の高温まで安定して前記両特性を維持しうることから、切削時の刃先温度が高温となる超硬工具等への被覆材料として近年多く使用されている。

【0003】

ところで切削工具等の刃先は、切削時に 1000°C 以上の高温となる場合がある。この

10

20

30

40

50

様な状況下、上記硬質皮膜のみでは十分な耐熱性を確保できないため、例えば、特許文献1に示されるように、硬質皮膜を形成した上に、更にアルミナ層を形成して耐熱性を確保することが行われている。

【0004】

アルミナは、形成される温度によって結晶構造が異なり、基板温度が約500℃以下の場合にはアモルファス構造が主体となり、約500～1000℃の範囲ではγ型結晶構造が主体となり、いずれの結晶構造も熱的に準安定状態にある。しかし切削工具の如く、切削時における刃先の温度が常温から1000℃以上にわたる広範囲で著しく変動する場合、アルミナの結晶構造が著しく変化して、皮膜に亀裂が生じたり剥離する等の問題を生じる。

10

【0005】

ところが、CVD法等を採用して基材温度を1000℃以上に高めた状態で形成されるα型結晶構造（コランダム構造）のアルミナだけは、一旦形成されると、以後は、温度に関係なく熱的に安定な構造を維持する。したがって、切削工具等に耐熱性を付与するには、α型結晶構造のアルミナで被覆することが非常に有効な手段とされている。

【0006】

しかしながら、上述した通りα型結晶構造のアルミナは、基材を1000℃以上に加熱しなければ形成できないため、適用できる基材が限られる。基材の種類によっては、1000℃以上の高温にさらされると軟質化し、耐摩耗部材用基材としての適性が失われるからである。また、超硬合金の様な高温用基材であっても、この様な高温にさらされると変形等の問題が生じる。更に、耐摩耗性を発揮する膜として基材上に形成されるTiAlN膜等の硬質皮膜の実用温度域は、一般に最高でも800℃程度であることから、1000℃以上の高温に加熱すると、該皮膜の変質が生じて耐摩耗性が劣化するおそれがある。

20

【0007】

こうした問題に対処するため、基板温度をより低温にしてα型結晶構造のアルミナ皮膜を形成することのできる方法が提案されている。例えばO.Zywitzki, G.Hoetzschrらは、高出力(11-17kW)のパルス電源を用いた反応性スパッタリング（Pulsed Magnetron Sputtering）を行えば、750℃でもコランダム構造（α型結晶構造）の酸化アルミニウム皮膜が形成される旨報告している（非特許文献1参照）。

【0008】

また特許文献2には、格子定数が4.779Å以上5.000Å以下で、膜厚が少なくとも0.005μmであるコランダム構造（α型結晶構造）の氧化物皮膜を下地層とし、該下地層の上にα型結晶構造のアルミナ被膜を形成する方法が有効である旨開示されている。

30

【0009】

ところでPVD法は、CVD法よりも温和な条件で種々の化合物層を形成しやすく、その中でも、金属ターゲットをスパッタリング蒸発源として使用し、反応性ガス雰囲気中で金属化合物を基材上に形成するスパッタリング法は、様々な種類の化合物層をより容易に形成できることから汎用されている。アルミナ皮膜の形成は、アルミニウム金属ターゲットを用いて、反応性ガスである酸素雰囲気中でスパッタリングさせ、基板上にアルミナ皮膜を形成して行われる。

40

【0010】

この様な成膜工程におけるスパッタリング時の放電状態は、放電電力を一定とした場合に、酸素ガス導入流量と放電電圧の関係が図1に概略的に示す様なヒステリシス曲線を描く。詳細には、図1に示す通り、酸素流量を低流量から徐々に増加させると、ある酸素流量で放電電圧が急激に減少し、逆に、酸素流量を高流量から徐々に減少させていくと、ある酸素流量で放電電圧が急激に増加する。

【0011】

そして上記放電状態は、一般に、図1に概示するように、放電電圧が比較的高く、導入された酸素ガスが、スパッタリングで生じたアルミニウム原子と反応してほとんど消費さ

50

れる状態にあるメタルモードと、放電電圧が比較的低く、導入された酸素ガスが、スパッタリングで生じたアルミニウム原子と反応してなお過剰に存在するため、アルミニウムターゲット表面も酸化される状態にあるポイズニングモードと、放電電圧がこれらの放電状態の中間値を示す遷移モードとに分類される。

【0012】

それぞれの放電状態でアルミナの成膜を行うと、放電状態がメタルモードの場合には、成膜速度は速いが、アルミナの原子比 ($Al : O = 2 : 3$) よりも Al 量の比率が高く金属 Al を含む皮膜が形成される。また、放電状態がポイズニングモードの場合には、形成される皮膜は金属 Al を含有せず、ほぼアルミナのみからなる皮膜が形成されるが、上述の通りアルミニウム金属ターゲット自体も酸化されるため Al 蒸発量が少なく、成膜速度は極端に遅くなる。

【0013】

従って、メタルモードとポイズニングモードのそれぞれの長所を活かし、金属 Al 含有量の少ないアルミナ主体の皮膜を、高い成膜速度で効率よく形成すべく、放電状態を遷移モードにして成膜することが試みられている。

【0014】

しかしながら遷移モードは、上記図1に示した如く、制御因子の一つである酸素流量の僅かな変化で、急激にメタルモード側またはポイズニングモード側へ大きく変化するため、安定した放電状態を維持することができない。そこで、これまでに、安定した遷移モードを確保すべく下記のような方法が提案されている。

【0015】

その一つは、酸素流量をほぼ一定とし、放電電圧を制御する方法である。図2は、 Ar ガスと酸素ガス（いずれも流量一定）中で電圧を変化させてアルミニウム金属ターゲットをスパッタリングさせたときの、放電電圧と放電電流との関係を示したものである。この場合も、図2に概示する如く、上記3パタンの放電状態（メタルモード、遷移モード、およびポイズニングモード）が存在するが、図1の場合と異なり、放電電圧を適切に制御すれば遷移モードの状態をほぼ安定に維持できることがわかる。

【0016】

また、遷移モードを安定に維持する他の方法として、特許文献3には、デュアルマグネトロンスパッタリング (DMS) 法を採用して成膜する際に、スパッタリングカソードの測定電圧が目標電圧となるよう酸素ガス流量を制御することで放電状態を遷移モードに調節できることが示されている。更に特許文献4には、成膜室内の反応性ガスの分圧、例えば酸素の分圧を制御することで放電状態を安定させ、膜質の安定な皮膜を得ることができ旨示されている。

【0017】

しかし、この様なアルミナ皮膜形成に適した放電状態を確保できる場合であっても、 α 型結晶構造を主体とするアルミナの形成は難しく、 γ 型結晶構造のアルミナの混入を避けることができない。特に、生産性を確保すべく成膜速度を高めた場合や、基材等の特性を損なわないよう比較的低温域で成膜を行う場合には、 γ 型結晶構造のアルミナが形成されやすい傾向にあり、 α 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を得るには、更なる検討が必要となる。

【0018】

また、 α 型結晶構造のアルミナ形成条件の範囲内では、皮膜の高硬度化を図ることが難しい。一方、より硬度の高いアルミナ皮膜を得るべく、例えば絶対値のより大きな負のバイアス電圧を印加した場合には、 α 型結晶構造のアルミナと γ 型結晶構造のアルミナの混合相となるなど、 α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜が得られない。従って、皮膜硬度のより高い α 型結晶構造のアルミナ皮膜を得るには更なる検討が必要となる。

【特許文献1】特許第2742049号公報

【特許文献2】特開2002-53946号公報

【特許文献3】特開平4-325680号公報

10

20

30

40

50

【特許文献4】特開平4-136165号公報

【非特許文献1】Surf. Coat. Technol. 86-87 1996 p. 640-647

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

本発明はこの様な事情に鑑みてなされたものであって、その目的は、基材や前記TiAlN等の硬質皮膜上に、優れた耐熱性を発揮する α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜を、効率よくかつ基材や装置等に熱的負荷のかからない比較的低温域で形成したり、より硬度の高い α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜を形成することのできる有用な α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜の製造方法を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0020】

本発明に係る α 型結晶構造のアルミナ皮膜の製造方法とは、酸化性ガス含有雰囲気下でアルミニウム金属ターゲットをスパッタリングして基板上にアルミナ皮膜を形成するに当たり、成膜初期段階として α 型結晶構造のアルミナ形成に適した条件で成膜する工程を含むところに特徴を有する。この様に、成膜の初期段階で、基板上に α 型構造のアルミナ結晶核を下地として形成しておけば、下記の通り、その後の製造条件を多少変更したとしても、既に形成されている α 型構造の結晶核をベースとして引き続き α 型構造のアルミナ結晶核が成長するものと考えられる。

【0021】

20

上記の通り α 型結晶構造のアルミナ形成に適した条件で成膜した後に、高速成膜条件に切り替えて成膜を行えば、効率よく α 型結晶構造のアルミナ皮膜を形成できるので好ましい。

【0022】

また、 α 型結晶構造のアルミナ形成に適した条件で成膜した後に、低温条件で成膜を行えば、基材や既に形成されている硬質皮膜等の特性を劣化させず、また装置に対する熱負荷も低減できるので好ましい。

【0023】

前記 α 型結晶構造のアルミナ形成に適した条件で成膜した後、高速成膜条件で成膜する方法としては、成膜の初期段階に、放電状態をポイズニングモードにして成膜した後、放電状態を遷移モードまたはメタルモードに切り替えて成膜する方法や、成膜の初期段階で、1nm/min以下の成膜速度で成膜した後、3nm/min以上の成膜速度で成膜する方法が、好ましい実施形態として挙げられる。

30

【0024】

また、前記 α 型結晶構造のアルミナ形成に適した条件で成膜した後、低温条件で成膜する方法としては、成膜初期に、基板温度を800℃を下回らない温度にして成膜した後、該基材温度を650～750℃に下げて成膜する方法が、好ましい実施形態として挙げられる。

【0025】

前記 α 型結晶構造のアルミナ形成に適した条件で成膜した後に、高硬度皮膜の形成可能な条件に切り替えて成膜を行えば、より硬度の高い α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜を得ることができるので好ましい。

40

【0026】

前記 α 型結晶構造のアルミナ形成に適した条件で成膜した後に、高硬度皮膜の形成可能な条件に切り替えて成膜を行う方法としては、成膜初期に負のバイアス電圧を基板に印加しないか、若しくは相対的に低いバイアス電圧を基板に印加して成膜した後に、負のバイアス電圧を印加するか若しくは該バイアス電圧の絶対値をより高めて成膜を行う方法が挙げられ、例えば、成膜初期に、絶対値100V以下の負のバイアス電圧を基板に印加して成膜した後、負のバイアス電圧の絶対値を200V以上にして成膜することが挙げられる。

50

【発明の効果】

【0027】

本発明によれば、耐熱性に優れた α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜を、基材や装置等に熱的負荷をかけることなく、効率よく形成することができる。この様な α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜の製造方法の実現により、従来よりも耐摩耗性および耐熱性に優れた切削工具等を量産的に提供できる。

【0028】

また、硬度のより高い α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜を形成することができ、更に耐摩耗性および耐熱性に優れた切削工具等を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

本発明者らは、前述した様な状況の下、酸化性ガス含有雰囲気下でアルミニウム金属ターゲットをスパッタリングする方法を採用し、基材や硬質皮膜、装置等に対する熱負荷の少ない条件で、 α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜（以下、単に「 α 型主体アルミナ皮膜」ということがある）を、効率よく形成するための方法について研究を進めた。その結果、特に成膜初期の成膜条件を制御すればよいことを見出し、上記本発明に想到した。

【0030】

即ち、成膜初期に、 α 型結晶構造のアルミナ形成に適した条件で成膜することで、下地として α 型結晶構造のアルミナを形成しておけば、成膜中期以降の成膜条件として、(i)より生産性を高めるための条件や、(ii)基材等の特性を維持するために設定する低温条件、または(iii)硬度のより高いアルミナ皮膜を生成するための製造条件に切り替えても、確実に α 型主体のアルミナ皮膜を形成させることができ、その結果、 α 型主体のアルミナ皮膜を高速で効率よく成膜したり、基材や既に形成されている硬質皮膜、装置等に対する熱負荷を抑えて成膜したり、または、硬度のより高い α 型主体のアルミナ皮膜が得られることがわかった。

【0031】

尚、成膜初期に形成する前記「 α 型結晶構造のアルミナ」は、少なくとも1nm程度形成されていることが望ましい。

【0032】

この様に α 型主体のアルミナ皮膜が効率よく形成される機構は定かではないが、成膜の初期段階で、基板上に α 型構造のアルミナ結晶核を下地として形成しておけば、その後、製造条件を多少変更したとしても、既に形成されている α 型構造の結晶核をベースとして引き続き α 型結晶構造のアルミナが成長すると考えられる。

【0033】

そして本発明者らは、この様な成膜機構を有効に活かすため、成膜初期の上記 α 型結晶構造のアルミナ形成に適した条件、および成膜中期以降の成膜条件について具体的に検討した結果、特に、下記(I)～(III)に示す方法で行うことが有効であることをつきとめた。即ち、

(I) 成膜中期以降に成膜速度を高めて成膜する場合

(I-1) 成膜初期に、放電状態をポイズニングモードにして α 型結晶構造のアルミナを形成した後、より高速で成膜を行うべく、放電状態を遷移モードまたはメタルモードに切り替えて成膜する。

【0034】

(I-2) 成膜初期に、1nm/min以下の成膜速度で成膜して α 型結晶構造のアルミナを形成した後、より高速で成膜を行うべく、3nm/min以上の成膜速度で成膜する。

【0035】

(II) 成膜中期以降に基板温度を下げて成膜する場合

成膜初期に、800℃を下回らない基板温度で α 型結晶構造のアルミナを形成した後、基板温度を650～750℃にして成膜する。

10

20

30

40

50

【0036】

(III) 硬度のより高い α 型主体アルミナ皮膜を形成する場合

成膜初期に、負のバイアス電圧を印加しないか、印加する場合でも α 型結晶構造以外の結晶相が形成されないよう負のバイアス電圧を制御しながら印加して α 型結晶構造のアルミナを形成した後、負のバイアス電圧を印加するか若しくは絶対値のより大きな負のバイアス電圧を印加して成膜を行う。

【0037】

以下では、上記(I)～(III)の方法が好ましい理由について詳述する。

【0038】

まず本発明者らは、上記(I-1)の方法に関し、前掲の公知技術に基づいて、放電状態をポイズニングモードにして Cr_2O_3 皮膜上へのアルミナ皮膜形成を試みた。その結果、前述した通り、基材温度を約760℃として成膜を行うと α 型主体アルミナは形成されるものの、成膜速度が極端に遅く実用性に欠いている。一方、成膜速度を高めるため、放電状態を遷移モードまたはメタルモードにして成膜を行うと、形成されるアルミナ皮膜は、実質的に γ 型のみで結晶構造、若しくは γ 型を多量に含む α 型との混合結晶構造となり、本発明で意図する皮膜が得られない。

【0039】

そこで本発明者らは、成膜時の放電状態と形成されるアルミナ皮膜の結晶構造との関係を追究したところ、成膜初期段階のみをポイズニングモードで行い、下地として α 型結晶構造のアルミナを形成しておけば、成膜中期以降の放電状態を、より高速で成膜することのできる遷移モードまたはメタルモードに切り替えても、確実に α 型主体アルミナ皮膜を形成できることがわかった。これは、成膜初期時に下地として α 型構造のアルミナ結晶核が形成しているため、その後、 α 型結晶構造のアルミナが形成されにくい遷移モードまたはメタルモードに切り替えても、既に形成されている α 型構造の結晶核をベースとして引き続き α 型結晶構造のアルミナが成長していくためと考えられる。

【0040】

先に述べた様に、ポイズニングモードでの成膜は長時間を要するが、本発明では、上記の通り成膜初期段階のみをポイズニングモードで成膜し、成膜中期以降は、より成膜速度の速い遷移モードまたはメタルモードに切り替えて成膜するので、全成膜時間は著しく短縮されるのである。

【0041】

また、成膜の初期段階から放電状態を遷移モードにして成膜する場合には、基板温度を約800℃以上にしなければ α 型結晶構造のアルミナを形成することは困難であるが、上記(I-1)の方法でアルミナ皮膜を形成する場合には、成膜中期以降の基板温度が700℃を下回らない様に制御すれば、 α 型結晶構造のアルミナを確実に形成することができ、基材や装置等への熱負荷も低減できることがわかった。

【0042】

尚、メタルモードでの成膜は、上述した通り、アルミナ皮膜に金属Alが混入し易いので、成膜中期以降の成膜は、放電状態を遷移モードにして行うことが好ましい。

【0043】

次に上記(I-2)の方法について述べる。放電状態が遷移モードまたはメタルモードの場合であっても、放電電力を小さくして成膜速度を低下させ、より温和な条件で成膜を行えば、 α 型結晶構造のアルミナを形成させることができる。しかし、全成膜工程を通してこのような成膜速度でアルミナ皮膜を形成するのでは、生産効率が非常に悪く実用的でない。そこで、成膜初期のみ1nm/min以下の成膜速度で成膜して α 型結晶構造のアルミナを形成し、その後、成膜速度を3nm/min以上に速めて成膜したところ、一貫して1nm/min以下の低速度で成膜する場合とほぼ同様に、純粋な α 型結晶構造のアルミナ皮膜を得ることができた。

【0044】

これは、成膜初期に α 型構造のアルミナ結晶核が下地として形成されているため、その

後、 α 型結晶構造のアルミナが形成されにくい高速成膜条件に切り替えて成膜を続けた場合でも、既に形成されている α 型構造の結晶核をベースとして引き続き α 型結晶構造のアルミナが成長するためと考えられる。

【0045】

成膜初期の成膜速度を 0.5 nm/min 以下とすれば、下地となる α 型結晶構造のアルミナをより確実に形成することができる。また、成膜中期以降の成膜速度を、 10 nm/min 以上とすれば、より効率よく成膜できるので望ましい。尚、(I-2)の方法を実施する際の放電状態は特に限定されないが、効率よく成膜するには遷移モードまたはメタルモードを採用するのが好ましく、上述した通り、金属Al含有量の極力少ないアルミナ皮膜を形成するには遷移モードで成膜することが望ましい。

10

【0046】

次に上記(II)の方法について述べる。成膜初期に基板温度を高めると、放電状態が遷移モードやメタルモードであっても、 α 型結晶構造のアルミナが形成され易い。そこで本発明者らは、成膜初期のみ基板温度を高めることによって α 型結晶構造のアルミナを下地として形成し、その後に基板温度を下げて成膜を行ったところ、確実に α 型主体アルミナ皮膜が形成されることを知った。この場合も、成膜初期段階で α 型構造のアルミナ結晶核が下地として形成されているため、その後に、基板温度を下げて α 型結晶構造のアルミナが形成されにくい条件に切り替えても、既に形成されている α 型構造の結晶核をベースとして引き続き α 型結晶構造のアルミナが成長するものと考えられる。

【0047】

具体的には、初期の成膜を、基板温度が 800°C を下回らない温度、より好ましくは 850°C 以上で行うと確実に α 型主体アルミナを形成できるので好ましく、またその上限は、本発明の目的に照らして 1000°C 未満に抑えるべきである。

20

【0048】

この様に成膜の初期段階で α 型結晶構造のアルミナを形成しておけば、成膜中期以降の基板温度を約 $650\sim 750^\circ\text{C}$ に低下させたとしても、確実に α 型結晶構造のアルミナ皮膜を形成することができ、基材や既に形成された硬質皮膜、更には装置等への熱的負荷を低減し得る他、加熱機構もより簡素化できる。尚、成膜中期以降の成膜温度が低すぎても、 γ 型結晶構造のアルミナの比率が高くなることから、基板温度を 700°C 以上にして行うことが望ましい。

30

【0049】

尚、(II)の方法を採用する際の放電状態も、特に限定されないが、効率よく成膜するには遷移モードまたはメタルモードを採用するのが好ましく、また前記と同様の理由で、金属Al含有量の極力少ないアルミナ皮膜の形成には、遷移モードでの成膜が有用である。

【0050】

次に上記(III)の方法について述べる。前記(I)および(II)の方法で成膜を行うにあたっては、いずれも基板にバイアス電圧を印加することなく成膜を行った。例えば、上記(I-1)の方法で得られた皮膜の硬さを後述するナノインデンテーション法で評価したところ、約 $22\sim 23\text{ GPa}$ であり、同方法で測定したバルクのサファイア(単結晶のアルミナ)の硬度(約 25 GPa)には至らなかった。

40

【0051】

本発明者らは、硬度のより高い α 型主体アルミナを得るべく様々な成膜条件について検討したところ、特に、成膜中に負のバイアス電圧を印加することが有効であることがわかった。即ち、高硬度皮膜を得る方法として、具体的に、形成するアルミナ皮膜の緻密化を図ることや、形成する皮膜に圧縮応力を付与することが挙げられるが、この様にアルミナ皮膜の緻密化等を図るにあたっては、成膜中に負のバイアス電圧を印加するのが有効なのである。これは、負のバイアス電圧を印加すると、成膜中の皮膜が、バイアス電圧に相当するエネルギーのイオンのボンバードメントを受けながら成長するために、成長する皮膜が緻密化したり、皮膜が有する圧縮応力が高くなる作用によると考えられる。

50

【0052】

まず本発明者らは、全成膜工程において、絶対値で300Vの負のバイアス電圧を印加しながら成膜を行って、アルミナ皮膜を形成し、該皮膜の硬度を調べた。尚、アルミナ皮膜は絶縁性の皮膜であるので、バイアス電圧は10kHz以上の高周波数で間欠的に印加した（以下、実施例を含めて、この様にバイアス電圧を間欠的に印加した）。上記の様にして得られた皮膜は、硬度が約27GPaと高いものであったが、該アルミナ皮膜の結晶構造が少量の γ 型を含むものであることをX線回折で確認した。

【0053】

そこで本発明者らは、前記（I-1）の方法において、まずバイアス電圧を印加することなく α 型主体アルミナ皮膜を形成した後、絶対値300Vの負のバイアス電圧を基板に印加する以外は条件を一定にして成膜を行ったところ、X線回折では α 型結晶構造のみが観察され、 α 型結晶構造のアルミナ皮膜が形成されていることを確認した。また硬度も約26GPaと高く、バルクの単結晶サファイア以上の皮膜硬さを有する α 型結晶構造のアルミナ皮膜が得られることを確認した。

10

【0054】

該方法（III）においても、成膜初期段階で α 型構造のアルミナ結晶核が下地として形成されているため、その後、負のバイアス電圧を印加するか、若しくは絶対値のより大きい負のバイアス電圧を印加するといった γ 型アルミナの形成されやすい条件に切り替えても、既に形成されている α 型構造の結晶核をベースとして、引き続き高硬度の α 型結晶構造のアルミナが成長するものと考えられる。

20

【0055】

即ち、アルミナ皮膜の形成において、成膜初期に負のバイアス電圧を印加しないか、印加する場合でも α 型結晶構造以外の結晶相が形成されないよう負のバイアス電圧を制御しながら印加して α 型結晶構造のアルミナを形成する工程と、それ以後に、負のバイアス電圧を印加するか、若しくは絶対値のより大きい負のバイアス電圧を印加して高硬度の α 型アルミナを形成する工程を含めばよいことを見出した。

【0056】

尚、本発明者らの実験では、アルミナ皮膜の形成において、成膜初期に α 型アルミナを形成するには、負のバイアス電圧を絶対値100V以下（バイアス電圧の印加なしの場合を含む）にして成膜するのが好ましく、成膜途中から、絶対値200V以上の負のバイアス電圧を印加して成膜すれば、高硬度とするのに好適であった。

30

【0057】

しかし上記バイアス電圧の好適範囲は、装置の構成や他の諸条件によって変動し得ることから、上記数値範囲に制限されるものでなく、上述の通り、成膜初期に負のバイアス電圧を印加しないか、印加する場合でも α 型結晶構造以外の結晶相が形成されないよう該バイアス電圧を制御しながら印加して α 型結晶構造のアルミナを形成し、その後、負のバイアス電圧を印加するか、若しくは絶対値のより大きな負のバイアス電圧を印加して高硬度の α 型アルミナを形成すればよい。

【0058】

上記方法（III）において、成膜時の放電状態は特に限定されないが、皮膜形成の高速化や成膜温度の低温化を併せて図るには、上記（I）および（II）の方法と組み合わせてもよい。

40

【0059】

例えば、上記（I-1）の方法を採用し、バイアス電圧を印加せずにポイズニングモードで α アルミナ結晶成長を促進し、その後、放電状態をポイズニングモードから遷移モードにかえて遷移モードで α アルミナ結晶の成長を確実にした後に、同一の放電状態（即ち、遷移モード）を維持しながら負のバイアス電圧を印加すれば、高硬度の α 型主体アルミナを効率良く形成することができる。

【0060】

本発明にかかる方法は、放電電圧を変化させて放電状態を制御する他、酸素流量や酸素

50

分圧、放電電力、放電電流等のその他の因子を制御して放電状態を制御する場合など、あらゆる方法で放電状態を制御した場合にも適用することができる。また、本発明法を適用することのできるスパッタリング法としては、パルスDCスパッタリング法その他、高周波スパッタリング法、マグネトロンスパッタリング法、イオンビームスパッタリング法等が挙げられる。

【0061】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

【実施例1】

【0062】

＜上記方法（I）および（II）に関する実施例＞

実施には、サイズが12.7mm×12.7mm×5mmで超硬合金製の基材を、鏡面研磨（ $R_a = 0.02\mu\text{m}$ 程度）し、アルカリ槽と純水槽中で超音波洗浄して乾燥させた後、予めアークイオンプレーティング法でCrN皮膜を形成したものを用いた。

【0063】

本実施例では、上記CrN皮膜の酸化および α 型主体アルミナ皮膜の形成を、図3に示す如く、マグネトロンスパッタリングカソード、ヒータ、基材回転機構等を備えた真空成膜装置〔（株）神戸製鋼所製 AIP-S40複合機〕を用いて、次の様にして行った。

【0064】

即ち、試料（CrN皮膜の被覆された超硬合金製基材）2を装置1内の回転テーブル3上の遊星回転治具（基材ホルダ）4にセットし、装置内がほぼ真空状態となるまで排気した後、表1に示す成膜初期の基板温度となるまでヒータ5で試料を加熱した。試料の温度が所定の温度となった時点で、装置1内に酸素ガスを導入し、試料表面のCrN皮膜を酸化して、 α 型主体アルミナ皮膜形成用の基板とした。

【0065】

次に、 α 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を前記酸化層上に形成した。該アルミナ皮膜の形成は、アルゴンと酸素雰囲気中で、図3に示したスパッタリングカソード6にアルミニウム金属ターゲットを装着した後、パルスDCスパッタリング法で行った。尚、後述する本発明例2は、1台のスパッタリングカソード6を用いて放電を行い、その他の実施例は、2台のスパッタリングカソード6を用いて行った。また放電電力は、1台のスパッタリングカソード6につき約2～3.2kWとし、後述する本発明例3での成膜初期のみ、スパッタリングカソード6の放電電力を1台につき約300Wとした。

【0066】

成膜中、Arガス流量は120sccmで一定とし、酸素ガス流量および放電電圧は、所定の放電状態となるよう適宜調節した。即ち成膜中は、所定の放電状態とすべく、ターゲットのスパッタリング表面から約20mm離れて位置するプラズマ発光分光分析装置で蒸発ガスの分析を行い、アルミニウムと酸素の発光強度を目安として放電電圧を調節した。また成膜は、前記図3に示すように基材テーブル3および遊星回転治具（基材ホルダ）4を回転させながら行った。成膜時の放電状態、基板温度、成膜初期および成膜中期以降の成膜時間は、表1に示す通りである。

【0067】

この様にして形成されたアルミナ皮膜の膜厚を、シリコン基板上で段差を測定して求めた。またアルミナ皮膜の表面を、薄膜X線回折分析（薄膜XRD分析）を行って結晶構造を特定した。 α 型結晶構造のアルミナ形成の程度は、X線回折測定結果から、 α 型結晶構造のアルミナを示すピークおよび γ 型結晶構造のアルミナを示すピークの有無を調べて判断した。これらの結果を、成膜条件とともに表1に併記する。

【0068】

10

20

30

40

【表 1】

	成膜初期			成膜中期以降			全成膜時間	成膜速度※2 (nm/min)	アルミナ膜厚 (μm)	結晶構造
	放電状態	基板温度 ($^{\circ}\text{C}$)	成膜時間	放電状態	基板温度 ($^{\circ}\text{C}$)	成膜時間				
比較例1	ポイズニングモード	750~780	6時間	—	—	—	6時間	0.53	0.19	α
比較例2	遷移モード	750~780	2時間15分	—	—	—	2時間15分	5.0	0.68	$\alpha+\gamma$
比較例3	遷移モード	650~680	2時間	—	—	—	2時間	14.6	1.75	γ
本発明例1	ポイズニングモード	750~780	10分間	遷移モード	750~780	2時間50分※1	3時間	3.5	0.63	α
本発明例2	ポイズニングモード	650~680	10分間	遷移モード	650~680	2時間50分※1	3時間	5.4	0.97	$\alpha+\gamma$
本発明例3	遷移モード	750~780	10分間	遷移モード	750~780	2時間50分	3時間	4.8	0.86	α
本発明例4	遷移モード	880~900	10分間	遷移モード	650~680	2時間50分	3時間	10.0	1.8	α

※1 成膜中期以降の成膜時間には、ポイズニングモードから遷移モードへの移行時間が含まれる

※2 (アルミナ膜厚)/(全成膜時間)

表1より次のように考察することができる。即ち、比較例1は、放電状態をポイズニングモードのみとして成膜を行ったものである。この場合、 α 型主体のアルミナ皮膜を形成することはできるが、成膜速度が非常に遅く実用的でないことがわかる。

【0070】

また比較例2および比較例3は、放電状態を遷移モードで一定とし、基板温度を比較例2では比較例1と同様の750～780℃で成膜し、比較例3では比較的低温の650～680℃で成膜したものである。比較例2および比較例3はいずれも遷移モードで成膜を行っているので、比較例1の場合より約10倍の速度で成膜することができている。しかし得られたアルミナ皮膜は、比較例2では α 型と γ 型とが混合した結晶構造となり（ α 型結晶構造のアルミナを代表するX線回折ピークとして $2\theta=25.5761^\circ$ のピーク強度 I_α を選択し、 γ 型結晶構造のアルミナを代表するX線回折ピークとして $2\theta=19.4502^\circ$ のピーク強度 I_γ を選択したときの、 I_α/I_γ 値の大きさが6.8）、比較例2よりも低い基板温度で成膜を行った比較例3では γ 型結晶構造のみのアルミナしか形成されていない。

10

【0071】

これらの結果より、放電状態を遷移モードにして行う成膜は、ポイズニングモードで行う場合より成膜速度を高めることができるが、得られるアルミナ皮膜の結晶構造は、ポイズニングモードのときより α 型結晶構造のアルミナが形成されにくく、成膜時の基板温度が低下するとその傾向がより顕著になることがわかる。

【0072】

これらに対し、以下に示す本発明の方法で成膜を行えば、 α 型結晶構造のアルミナが効率よく形成されることを確認できる。

20

【0073】

即ち本発明例1は、成膜初期のみポイズニングモードで成膜し、その後、遷移モードに放電状態を切り替えて成膜を行ったものである。本発明例1での成膜速度は、前記比較例1に比べて著しく速く、前記比較例2や比較例3とはほぼ同じ速度で成膜を行っているが、前記比較例2や比較例3と異なり、 α 型結晶構造のみからなるアルミナ皮膜が得られている。

【0074】

また本発明例2は、全成膜期間を通して本発明例1よりも低温域で成膜を行ったものである。放電状態を遷移モードのみとし、本発明例2と同温度域で成膜した比較例3では、 α 型結晶構造のアルミナは全く形成されず、 γ 型のみしか形成されなかったのに対し、本発明例2では、若干 γ 型が形成されているものの（前記 $2\theta=19.4502^\circ$ のピークは検出されなかったが、 γ 型結晶構造を示すその他のピーク有り）、 α 型主体のアルミナが形成されていることがわかる。これら本発明例1および本発明例2の結果より、成膜初期にポイズニングモードで下地として α 型のアルミナ結晶核を形成すれば、その後に遷移モードで成膜を行ったときでも、 α 型が形成されやすいことがわかる。

30

【0075】

本発明例3は、成膜初期のみ、酸素流量と放電電圧を調節して放電電力を下げ、成膜速度を0.5nm/min程度として10分間成膜し、その後の成膜は、放電電力を上げて、成膜速度を5nm/min程度で行ったものであり、全成膜期間での放電状態は遷移モードとしている。比較例2では、放電状態を遷移モードとしかつ成膜速度を5.0nm/minとした場合に γ 型の混合したアルミナ皮膜が形成されているのに対し、本発明例3では、成膜を遷移モードで行った場合でも、成膜初期のみ成膜速度を低下させて成膜することで、下地として α 型結晶構造のアルミナが形成され、その後に成膜速度を速めても、 α 型主体のアルミナ皮膜を形成できることが分かる。

40

【0076】

本発明例4は、本発明例3の場合よりも成膜初期の基材温度を高めにして成膜を行い、成膜中期以降の基板温度を本発明例3よりも低温域で行ったものであるが、この場合も、初期に高温で成膜したときに α 型のアルミナ結晶核が形成され、その後、基板温度を下げ成膜を行った場合でも、 α 型のアルミナが選択的に形成され、 α 型主体のアルミナ皮膜

50

が形成されている。

【実施例 2】

【0077】

＜上記方法（III）に関する実施例＞

実施には、サイズが $12.7\text{ mm} \times 12.7\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ で超硬合金製の基材を、鏡面研磨（ $Ra = 0.02\text{ }\mu\text{m}$ 程度）し、アルカリ槽と純水槽中で超音波洗浄して乾燥させた後、予めアークイオンプレーティング法で CrN 皮膜を形成したものをを用いた。

【0078】

本実施例では、上記 CrN 皮膜の酸化および α 型主体アルミナ皮膜の形成を、前記図 3 に示す如く、マグネトロンスパッタリングカソード、ヒータ、基材回転機構等を備えた真空成膜装置〔（株）神戸製鋼所製 AIP-S40 複合機〕を用いて、次の様にして行った。

【0079】

即ち、試料（CrN 皮膜の被覆された超硬合金製基材）2 を装置 1 内の回転テーブル 3 上の遊星回転治具（基材ホルダ）4 にセットし、装置内がほぼ真空状態となるまで排気した後、基板温度が 750°C となるまでヒータ 5 で試料を加熱した。試料の温度が所定の温度となった時点で、装置 1 内に酸素ガスを導入し、試料表面の CrN 皮膜を酸化して、 α 型主体アルミナ皮膜形成用の基板とした。

【0080】

次に、 α 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を前記酸化層上に形成した。該アルミナ皮膜の形成は、アルゴンと酸素雰囲気中で、図 3 に示したスパッタリングカソード 6 にアルミニウム金属ターゲットを装着した後、2 台のスパッタリングカソード 6 を用い、パルス DC スパッタリング法で行った。また放電電力は、1 台のスパッタリングカソード 6 につき約 2～3.2 kW とした。また成膜中、Ar ガス流量は 120 sccm で一定とし、酸素ガス流量および放電電圧は、所定の放電状態となるよう適宜調節した。即ち成膜中は、所定の放電状態とすべく、ターゲットのスパッタリング表面から約 20 mm 離れて位置するプラズマ発光分光分析装置で蒸発ガスの分析を行い、アルミニウムと酸素の発光強度を目安として放電電圧を調節した。また成膜は、前記図 3 に示すように回転テーブル 3 および遊星回転治具（基材ホルダ）4 を回転させながら行った。

【0081】

本実施例の比較例 11 として、前記実施例 1 における本発明例 1 と同様にして成膜を行った。即ち、成膜初期段階は、放電状態をポイズニングモードとし、かつ基板温度を 750°C に保持して 10 分間の成膜を行った。そしてその後に、基板温度はそのままとし、放電状態のみ遷移モードに変更して成膜を 2 時間 50 分を行った。尚、この比較例 11 の全成膜工程では、基板にバイアス電圧を印加せずに成膜を行った。

【0082】

前記実施例の実験結果に基づき、遷移モードとするための実施条件のなかでも、より高速で成膜できる条件に設定して成膜を行ったため、この方法（III）に関する実施例では、約 $2\text{ }\mu\text{m}$ のアルミナ皮膜を全成膜時間 3 時間で形成できた。

【0083】

得られた皮膜の結晶構造を上記実施例 1 と同様に薄膜 X 線回折で調べたところ、 α 型アルミナの単相であることを確認したが、ナノインデンテーション法で確認した皮膜硬さは 22 GPa と、前記バルクのサファイア（単結晶のアルミナ）と比較して低かった。

【0084】

尚、上記ナノインデンテーションによる硬度の測定方法は次の通りである。即ち、皮膜の表面を研磨後に、エリオニクス社製の装置「ENT-1100a」を用いて、ベルコピッチ圧子を用い、 $30\sim200\text{ mN}$ の間の 5 水準の異なる荷重をかけて、荷重－押し込み深さ特性を測定した。そして皮膜硬さを、Sawara が「J. Mater. Res.」（16, 2001, p. 3084-3096）で提案した方法を用い、フレームコンプライアンスと押し込み深さを補正する計算を行って求めた。

【0085】

10

20

30

40

50

比較例 1 2 は、上記比較例 1 1 の全成膜工程において、絶対値 3 0 0 V の負のバイアス電圧を印加して成膜を行ったものである。得られた皮膜の硬度を上記ナノインデンテーション法で確認したところ、2 7 G P a と前記バルクのサファイア（単結晶のアルミナ）よりも高硬度のものが得られた。しかし薄膜 X 線回折で皮膜の結晶構造を調べたところ、 α 型主体であるが γ 型のアルミナの混入も確認された。

【0086】

本発明例 1 1 は、次の様にして成膜を行ったものである。即ち、成膜初期段階として、放電状態をポイズニングモードに維持して、基板温度 7 5 0 °C で 1 0 分間の成膜を行った後、放電状態を遷移モードに移行させて 3 0 分間の成膜を行った。以上の工程はバイアスを印加せずに行った。その後、前記条件を維持したまま絶対値 3 0 0 V の負のバイアス電圧を印加して 2 時間 2 0 分の成膜を行った。全成膜時間は 3 時間であり、得られたアルミナ皮膜の厚さは約 1 . 8 μ m であった。

10

【0087】

この本発明例 1 1 で得られた皮膜の結晶構造を薄膜 X 線回折法で確認したところ、 α 型結晶構造のアルミナ単相であった。また、上記ナノインデンテーション法でアルミナ皮膜の硬度を測定したところ、2 6 G P a と上記バルクのサファイア（単結晶のアルミナ）よりも高硬度のものが得られた。

【0088】

これらの結果から、成膜初期にはバイアス電圧を印加せず、成膜途中からバイアス電圧を印加すれば硬度の高い α 型結晶構造のアルミナ皮膜が得られることがわかる。

20

【図面の簡単な説明】

【0089】

【図 1】酸化性ガス含有雰囲気下でアルミニウム金属ターゲットをスパッタリングしたときの、酸素導入流量と放電電圧との関係を概略的に示した図である。

【図 2】酸化性ガス含有雰囲気下でアルミニウム金属ターゲットをスパッタリングしたときの、放電電圧と放電電流との関係を概略的に示した図である。

【図 3】本発明の実施に用いる装置例を示す概略説明図（上面図）である。

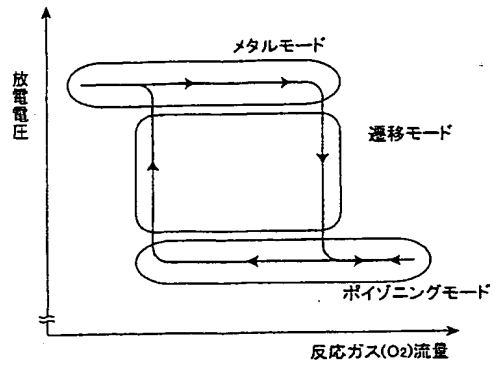
【符号の説明】

【0090】

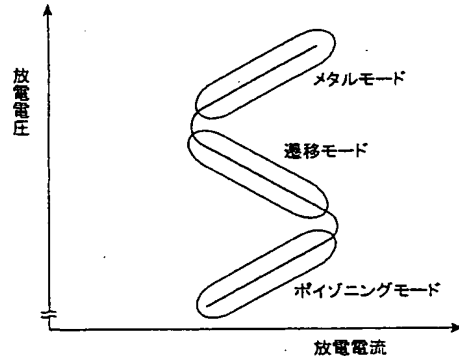
- 1 成膜用装置
- 2 試料（基材）
- 3 回転テーブル
- 4 遊星回転治具（基材ホルダ）
- 5 ヒータ
- 6 スパッタリングカソード

30

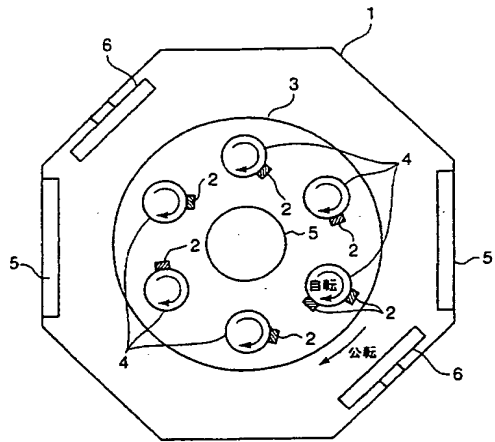
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【手続補正書】

【提出日】平成15年8月13日(2003.8.13)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0050

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0050】

次に上記(III)の方法について述べる。前記(I)および(II)の方法で成膜を行うにあたっては、いずれも基板にバイアス電圧を印加することなく成膜を行った。例えば、上記(I-1)の方法で得られた皮膜の硬さを後述するナノインデンテーション法で評価したところ、約22~23GPaであった。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0053

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0053】

そこで本発明者らは、前記(I-1)の方法において、まずバイアス電圧を印加することなく α 型主体アルミナ皮膜を形成した後、絶対値300Vの負のバイアス電圧を基板に印加する以外は条件を一定にして成膜を行ったところ、X線回折では α 型結晶構造のみが観察され、 α 型結晶構造のアルミナ皮膜が形成されていることを確認した。また硬度も約26GPaと高い値が得られた。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0083

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0083】

得られた皮膜の結晶構造を上記実施例1と同様に薄膜X線回折で調べたところ、 α 型アルミナの単相であることを確認した。また、ナノインデンテーション法で確認した皮膜硬さは22GPaであった。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0085

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0085】

比較例12は、上記比較例11の全成膜工程において、絶対値300Vの負のバイアス電圧を印加して成膜を行ったものである。得られた皮膜の硬度を上記ナノインデンテーション法で確認したところ、27GPaであった。しかし薄膜X線回折で皮膜の結晶構造を調べたところ、 α 型主体であるが γ 型のアルミナの混入も確認された。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0087

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0087】

この本発明例11で得られた皮膜の結晶構造を薄膜X線回折法で確認したところ、 α 型結晶構造のアルミナ単相であった。また、上記ナノインデンテーション法でアルミナ皮膜

の硬度を測定したところ、26 GPaであった。

フロントページの続き

(72)発明者 碓 賀充

兵庫県高砂市荒井町新浜 2 丁目 3 番 1 号 株式会社神戸製鋼所高砂製作所内

F ターム(参考) 3C046 FF13

4K029 AA04 AA24 BA44 BA58 BB02 BB07 BC02 BC10 BD04 BD05
CA03 CA06 CA13 DC16 EA02 EA08 FA01 JA03